



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 33 063 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 198 33 063.4
㉔ Anmeldetag: 22. 7. 1998
㉕ Offenlegungstag: 3. 2. 2000

㉑ Int. Cl.⁷:
C 09 D 201/00
C 09 D 1/00
C 09 D 183/04
C 09 D 161/06
C 09 D 163/00
C 09 D 179/08
C 09 D 167/06
C 09 D 5/46
C 10 M 103/00
F 16 J 15/08

DE 198 33 063 A 1

㉑ Anmelder:
Reinz-Dichtungs-GmbH, 89233 Neu-Ulm, DE

㉒ Vertreter:
PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80336
München

㉓ Erfinder:
Lemm, Markus, 89134 Blaustein, DE; Lemke, Kai,
89075 Ulm, DE; Graf, Dieter, Dipl.-Chem., 89079
Ulm, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt
㉔ Lösemittelfreier applizierbarer wärmehärtender Beschichtungsstoff
㉕ Lösemittelfrei applizierbarer härtpolymere Beschichtungs-
stoff, enthaltend als Binder anorganische Polymere und/
oder organische Polymere, Vernetzer und Gleitmittel.

DE 198 33 063 A 1

Die Erfindung betrifft einen lösemittelfrei applizierbaren härtharen Beschichtungsstoff, der neben dem Beschichtungsstoff selbst ein Gleitmittel enthält. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung eines derartigen Beschichtungsstoffes für Beschichtungen von Metaldichtungen und die Dichtungen selbst.

Insbesondere bei der Beschichtung von Oberflächen von Metaldichtungen spielen die Eigenschaften des Beschichtungsstoffes und dessen Verarbeitbarkeit eine wichtige Rolle.

Flachdichtungen, insbesondere Zylinderkopfdichtungen oder Auspuffdichtungen von Brennkraftmaschinen werden nämlich zunehmend als Ein- bzw. Mehrlagenmetallichtung ausgeführt und bestehen dabei üblicherweise aus bis zu vier Einzellagen. Zur Abdichtung der Medien werden eine oder mehrere, vorzugsweise aus Stahl bestehenden Lagen gesiekt, gefalzt bzw. gekantet. Die Dichtflächen von derartigen Flachdichtungsmaterialien werden darüberhinaus zur Verbesserung ihrer Abdichtgüte mit ein- oder beidseitigen Teil- oder ganzflächigen Beschichtungen aus Polymermaterialien versehen. Als polymere Materialien kommend dabei grundsätzlich Elastomere, Thermoplaste oder Duroplaste zum Einsatz, die sich beim Einbau unter Dichtpressung noch verformen und dadurch an den korrespondierenden Dichtflächen gut anliegen und abdichten. Beispiele für derartige Polymermaterialien sind Fluor, Kautschuk, Polyimidkunstharz und Nitrilbutadien.

Aus der DE 39 05 922 ist es weiterhin bekannt, einer derartigen Polymerbeschichtung zusätzlich Festschmierstoffe zuzusetzen, um die Gleitreibung herabzusetzen. Als Festschmierstoffzusatz wird dabei ein Gemisch aus feinkörnigem bis pulverigen Polyetrafluorethylen und feinkörnigem bis pulverigen Molybdänsulfid vorgeschlagen.

In der DE 380 290 C2 wird ebenfalls eine Elastomerbeschichtung für Metaldichtungen beschrieben, wobei hier pulverige mineralische Füllstoffe, beispielsweise Siliziumdioxid, Silicate oder Kaoline zur Herabsetzung der Gleitreibung vorgeschlagen werden.

Nachteilig bei allen diesen Beschichtungsstoffen ist es hierbei, daß es sich hier im wesentlichen um Stoffe handelt, die nachchemisch aufgebracht werden und bei denen mehr oder minder toxische Lösungsmittel eingesetzt werden. Auch ist es erforderlich, daß bei der Aufbringung von diesen Schichten aufwendige Verfahrensgänge eingehalten werden.

Ausgehend hiervon ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung einen neuartigen Beschichtungsstoff vorzuschlagen, der auch mittels modernen gängigen Techniken einfach und problemlos auf die Oberfläche von Substraten, insbesondere Metallagen einer Zylinderkopfdichtung oder Auspuffdichtungen aufgebracht werden kann. Der Beschichtungsstoff muß dabei aber gleichzeitig auch noch so ausgestaltet sein, daß er die Gleitreibung herabsetzt und mikroabdichtende Wirkung besitzt.

Die Aufgabe wird in bezug auf den Beschichtungsstoff durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 bezüglich der Verwendung durch die Merkmale des Anspruchs 10 und in bezug auf die Dichtung durch die Merkmale des Anspruchs 14 gelöst.

Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

Erfindungsgemäß wird somit vorgeschlagen, einen lösemittelfrei applizierbaren Beschichtungsstoff zu verwenden, der somit sicherstellt, daß keine schädlichen Dämpfe entstehen und somit keine Probleme beim Auftragen des Beschichtungsstoffes auf die Metallagen auftreten. Besonders

hervorzuheben ist, daß mit dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff gleichzeitig Gleitmittel mitgebracht werden, so daß dann durch einen Beschichtungsvorgang eine Oberflächenbeschichtung unter lösemittelfreier Applikation erreicht wird und gleichzeitig auch die Gleitreibung herabgesetzt ist.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält dabei ein lösemittelfreies, flüssiges oder pulverförmiges schmelzbares Polymer, das mit oder ohne Vernetzer verarbeitet werden kann, wobei in das vorstehend erwähnte Polymer Gleitstoff eingearbeitet sind. Bevorzugt enthält der Beschichtungsstoff dabei 50–85 Gew.-% Binder, 0–50 Gew.-% Vernetzer und 5–40 Gew.-% Gleitmittel.

Besonders bevorzugt ist es, wenn beim erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff pulverförmige Polymere, d. h. Pulverlacke eingesetzt werden. Derartige Pulverlacke bestehen üblicherweise aus Binder und Vernetzer. Beim erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff ist es besonders bevorzugt, wenn der Binder ein anorganische Polymer, wie Polysiloxan, Siloxanharz oder Polyphosphazene ist oder ein organisches Polymer, wie Phenolharz, Epoxyharz, Polyimid oder ungesättigte Polyester oder PVC. Selbstverständlich ist es auch möglich, daß die Polymere aus den vorstehend erwähnten Gruppen gemischt eingesetzt werden können. Als Vernetzer für derartige Binder können alle aus dem Stand der Technik bisher bekannten Vernetzer eingesetzt werden. Ein Überblick hierin ist z. B. zu entnehmen aus Stoye/Freitag, Lackharze, Verlag Hauser 1996.

Beim erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff ist es besonders wichtig, daß Schichtdicken der fertigen Schicht realisiert werden, die zwischen 5 und 100 µm liegen. Zur Realisierung von derartigen Schichtdicken ist es erforderlich, das Pulver mit einer Pulvergröße zwischen 7 und 80 µm bevorzugt 40–60 µm eingesetzt werden. Bevorzugte pulverförmige Zusammensetzungen mit denen sich derartige Schichtdicken realisieren lassen, basieren auf Epoxiharzen, Silikonharzen, Polyesterharzen oder Gemischen. Die Epoxiharze werden z. B. mit Polycarbonsäure oder Polyphenolen vernetzt, Polyesterharze mit multifunktionellen Glycidylverbindungen oder blockierten Isocyanaten. Silikonharze vernetzen mit Zinnkatalysatoren oder rein thermisch.

Gleitmittel, die für den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff infrage kommen, sind bevorzugt Bornitrid, Graphit, Molybdänsulfid, PTFE, Metallpulver oder Gemische hiervon.

Neben den vorstehend beschriebenen Möglichkeiten zur Formulierung des Beschichtungsstoffs durch pulverförmige Ausgangskomponenten ist es auch möglich, daß anstatt der pulverförmigen Ausgangsstoffe lösemittelfreie flüssige Polymere eingesetzt werden. Bei günstigen Beschichtungsstoffen sollte die Viskosität zwischen 50 bis 200 000 MPas liegen. Beispiele für derartige lösemittelfrei flüssigverarbeitbare Polymere sind:

Epoxiharz/multifunktionaler aminischer Vernetzer für Kaltvernetzung oder Polydimethylsiloxan mit blockierten SiOH-Gruppen und Zinnkatalysator.

In diese lösemittelfrei verarbeitbaren flüssigen Polymere können die vorstehend beschriebenen Gleitmittel in denselben Mengenverhältnissen eingearbeitet werden.

Das Auftragsverfahren für die beschriebenen Beschichtungsstoffe hängt davon ab, ob pulverförmige oder flüssige Polymere eingesetzt werden. Grundsätzlich sind alle aus dem Stand der Technik bekannten Auftragsverfahren wie Pulversprühen, Wirbelsintern, Flüssigpolymerwalzen, Gießen, Siebdruck oder Tauchen möglich.

Wärmevernetzende Polymere werden in einem nachfolgenden Prozeß im Ofen gehärtet. Es kann vorteilhaft sein, das Pulver im Ofen nur aufzuschmelzen und die Polymer-

schicht erst im eingebauten Zustand im Bauteil zu vernetzen oder zumindest nachzuvernetzen. Dadurch kann eine bessere Anpassung an die Rauhtiefen der Bauteile erreicht werden. Flüssige lösungsmittelfreie Polymere werden bis in einen festen Zustand vernetzt und im Bauteil nachvernetzt.

Der große Vorteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffes liegt nun darin, daß hier Oberflächenbeschichtungen z. B. auf Metallagen von Metalledichtungen mittels modernster Technik über EDV-gestützte Programme durchgeführt werden können. Dadurch wird auch die Möglichkeit eröffnet, daß nicht nur ganzflächige Beschichtungen hergestellt werden, sondern daß über eine diskrete Steuerung des Auftragsverfahrens Teilbereiche nach ausgewähltem Layout beschichtet werden. Dadurch, daß lösemittelfrei gearbeitet wird, entstehen keinerlei geruchsbedingte Belästigungen und die Schicht weist gleichzeitig Gleiteigenschaften auf. Durch dieses neue Beschichtungsverfahren werden insbesondere für Metalledichtungen deutliche Vorteile gegenüber dem Stand der Technik in der Verfahrensökonomie und in der Umweltbelastung erreicht.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist demgemäß auch besonders bevorzugt anwendbar zur Herstellung von Beschichtungen auf Metalledichtungen mit einer Schichtdicke von 20 bis 80 µ für Metalledichtungen.

Der Beschichtungsstoff kann auch zum Auftragen einer Schicht für ein Mehrschichtsystem verwendet werden. So kann eine derartige Schicht als Grundlage für weitere Beschichtungen dienen.

Letztlich betrifft die Erfindung auch die mit dem vorstehend beschriebenen Beschichtungsstoff beschichteten metallischen Dichtungen wie Flachdichtungen, insbesondere Zylinderkopfdichtungen. Dadurch, daß der Beschichtungsstoff mit den verschiedensten Techniken aufgebracht werden kann, lassen sich Dichtungen für die unterschiedlichsten Anwendungen herstellen. Der Beschichtungsstoff kann dabei ganz flächig oder partiell aufgebracht sein.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von ausgewählten Formulierungsbeispielen näher beschrieben.

Beispiel 1

Lösungsmittelfreies flüssiges Polymer: z. B. 798 g eines flüssigen lösungsmittelfreien Polydimethylsiloxans mit Methoxyschutzgruppen, 54 g Tetraethoxysilan, 30 g eines Zinnkatalysators, 100 g Bornitrid, 10 g eines aminofunktionellen Silans und 8 g eines Antischaummittels.

Beispiel 2

Pulverförmiges Polymer: 510 g eines Silikonharzes, Erweichungspunkt > 45°C, 130 g Bornitrid, 30 g Molybdänsulfid, 5 g Benzoin, 5 g eines Verlaufmittels.

Auftragsverfahren: Pulversprühen, Wirbelsintern, Flüssigpolymerwalzen, Gießen, Siebdruck, Tauchen.

Patentansprüche

1. Lösemittelfrei applizierbarer härtpfester Beschichtungsstoff enthaltend als Binder anorganische Polymere und/oder organische Polymere, Vernetzer und Gleitmittel.
2. Beschichtungsstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er 50 bis 85 Gew.-% Binder, 0 bis 50 Gew.-% Vernetzer und 5 bis 40 Gew.-% Gleitmittel enthält.
3. Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der anorganische Binder ausgewählt ist aus Polysiloxanen, Siloxanharzen und/

oder Polyphosphazene.

4. Beschichtungsstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Binder ausgewählt ist aus Phenolharzen, Epoxidharzen, Polyimiden, ungesättigten Polyestern und/oder PVC.

5. Beschichtungsstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer in Abhängigkeit vom Binder ausgewählt ist.

6. Beschichtungsstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gleitmittel ausgewählt ist aus Bornitrid, Graphit, Molybdänsulfid PTFE, Metallpulver oder Gemische hiervon.

7. Beschichtungsstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß bei flüssigen Polymeren die Viskosität zwischen 50 bis 200 000 MPas liegt.

8. Beschichtungsstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß er Zusatzstoffe wie Additive, Füllstoffe und Verlaufsmittel enthält.

9. Beschichtungsstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei pulverförmigen Beschichtungsstoffen eine Pulvergröße von 7-80 µm eingehalten wird.

10. Verwendung des Beschichtungsstoffes nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, zur Herstellung von Beschichtungen mit einer Schichtdicke von 5-100 µm.

11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung auf Substrate aufgebracht wird, die Temperaturen im Bereich von -50°C bis 1000°C ausgesetzt sind.

12. Verwendung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsstoff für die Beschichtung von Dichtungsmaterial, insbesondere Metalledichtungen eingesetzt wird.

13. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsstoff als Bestandteil eines Mehrschichtsystems verwendet wird.

14. Metallische Dichtung, insbesondere Flachdichtung mit mindestens einer metallischen Lage und mindestens einem Dichtungsdurchbruch, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Oberfläche einer metallischen Lage zumindest teilweise mit einem Beschichtungsstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 beschichtet ist.

- Leerseite -